

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-145630

(43)Date of publication of application : 27.05.1994

(51)Int.Cl.

C09J163/00
C09J163/00
C08G 59/18
H05K 3/38
// (C09J163/00
C09J109:02
C09J113:00)

(21)Application number : 04-297439

(71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO
LTD:THE

(22)Date of filing : 06.11.1992

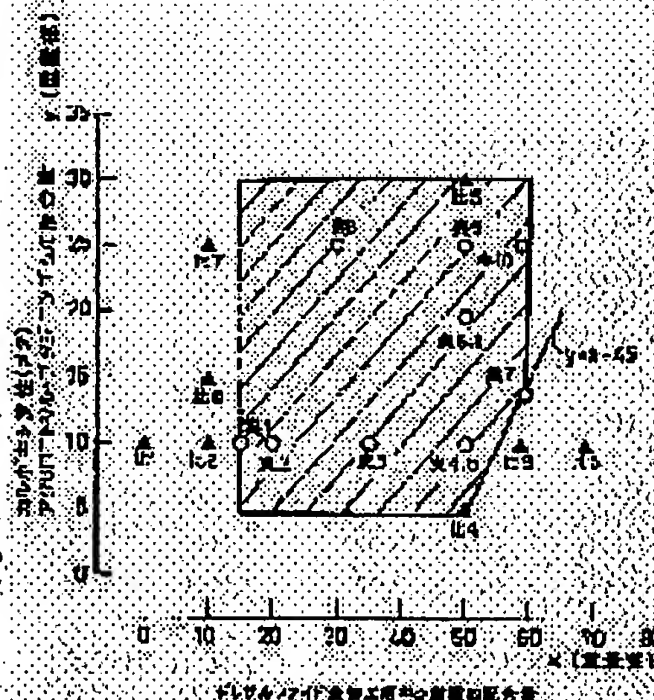
(72)Inventor : YOSHIURA KAZUNORI
YAMAZAKI HAJIME
WAKAMATSU HIROYUKI

(54) ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the adhesive composition excellent in its electric insulating property, adhesivity and flexibility.

CONSTITUTION: This adhesive composition comprises (A) a bisphenol A epoxy resin, (B) a polysulfide-modified epoxy resin, and (C) a carboxy-modified (meth)acrylonitrile.butadiene copolymer rubber in such amounts as satisfying inequalities: $15 \leq x \leq 60$, $5 < y < 30$, and $y \geq x - 45$ wherein the amount of B is (x) pts.wt. among 100 pts.wt. of the total amount of A and B and the amount of C is (y) pts.wt.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

DERWENT-ACC-NO: 1994-210976

DERWENT-WEEK: 199426

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Adhesive compsns. with improved electro-insulation -
contg. bisphenol-A epoxy resin, poly: sulphide-modified
epoxy resin, carboxyl modified
(meth)acrylonitrile-butadiene rubber.

PATENT-ASSIGNEE: YOKOHAMA RUBBER CO LTD [YOKO]

PRIORITY-DATA: 1992JP-0297439 (November 6, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 06145630 A	May 27, 1994	N/A	007	C09J 163/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 06145630A	N/A	1992JP-0297439	November 6, 1992

INT-CL (IPC): C08G059/18, C09J163/00, H05K003/38, C09J109:02,
C09J113:00, C09J163/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06145630A

BASIC-ABSTRACT:

An adhesive compsn. comprises (A) a bisphenol A epoxy resin, (B) a polysulphide-modified epoxy resin and (C) a carboxyl-modified (meth)acrylonitrile butadiene rubber with A+B= 100 pts. wt. and following relationships being satisfied: x=15-60, y=5-30, y is at least x-45, x = amt. of B by pts. wt. by = amt. of C by pts. wt.

USE/ADVANTAGE - The adhesive compsns. have excellent electro-insulation (migration resistance) adhesion (copper peeling strength) and flexibility (folding endurance) and are suitable for flexible printed wiring boards.

CHOSEN-DRAWING: Dwg. 0/0

TITLE-TERMS: ADHESIVE COMPOSITION IMPROVE CONTAIN BISPHENOL=A POLYEPOXIDE POLY
SULPHIDE MODIFIED POLYEPOXIDE RESIN CARBOXYL MODIFIED METHO
ACRYLONITRILE BUTADIENE RUBBER

DERWENT-CLASS: A12 A21 A26 A81 A85 G03 V04 X12

CPI-CODES: A04-B05; A04-D03; A05-A01E3; A05-A02; A05-J05; A07-A04A; A07-A04F;
A10-E23; A12-A05; G03-B02B; G03-B02D1; G03-B02E2;

EPI-CODES: V04-R07C; V04-R07L; V04-R07P1; X12-E02B;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0437U; 5302U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

017 ; G1570*R G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69 D83 F47
7A ; R00470 G1161 G1150 G1149 G1092 D01 D11 D10 D19 D18 D32 D50
D93 F32 F30 ; P0464*R D01 D22 D42 F47 ; H0022 H0011 ; M9999 M2073
; S9999 S1627 S1605 ; P0475

Polymer Index [1.2]

017 ; Q9999 Q6633

Polymer Index [1.3]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention is electric insulation. (migration-proof nature) Adhesive property (copper foil ***** strength) It is good and flexibility. (folding endurance) It is related with the outstanding adhesives constituent. Especially this adhesives constituent is suitable as an object for flexible printed wiring boards.

[0002]

[Description of the Prior Art] The former, flexible printed wiring board (FPC) The adhesives constituent of ** consists of elastomer components, such as rubber, and resinous principles, such as an epoxy resin. However, since the content rate of an elastomer component is high in order to give flexibility in this adhesives constituent, bridge formation of a system is [a rough next door and] the fall of electric insulation as a result. (it is easy to generate migration in copper ctenidium inter-electrode under heat and high humidity) There were problems, like an adhesive fall arises.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the adhesives constituent excellent in electric insulation, an adhesive property, and flexibility.

[0004]

[Means for Solving the Problem] While the adhesives constituent of this invention comes to blend bisphenol A mold epoxy resin and makes it the loadings x weight section of B among the sum total 100 weight sections of the loadings of A and B, when it is made into the loadings y weight section of C, it is characterized by x and y satisfying the following relation. (A) Polysulfide modified epoxy resin (B) Carboxy denaturation (meta) Acrylonitrile-butadiene rubber (C)

[0005]

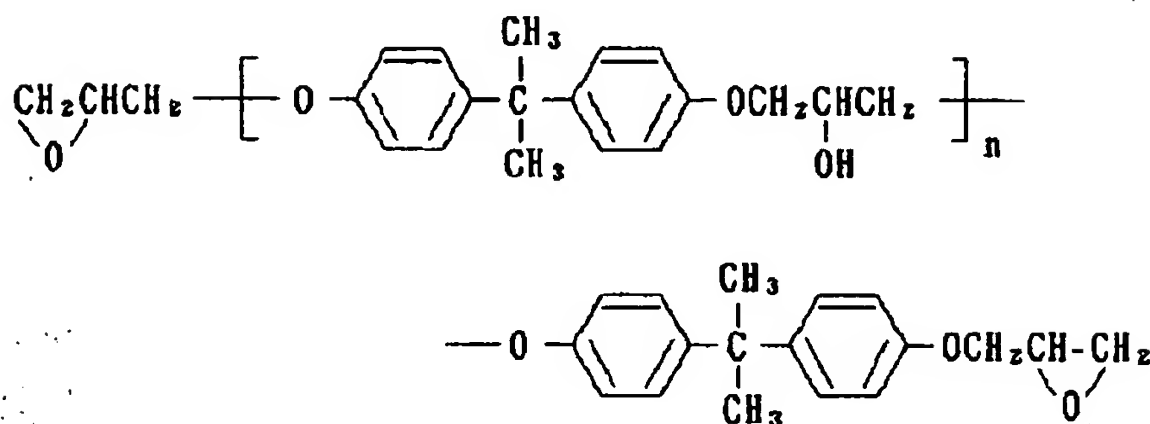
$15 \leq x \leq 60$ -- $y < 30$ $y \geq x - 45$ -- such -- this invention -- the bisphenol A mold epoxy resin (A) Polysulfide modified epoxy resin (B) Carboxy denaturation which is an elastomer component since both epoxy resins were used (meta) Acrylonitrile-butadiene rubber (C) Since the blending ratio of coal can be made low, it becomes possible not to spoil electric insulation and an adhesive property and to raise flexibility further.

[0006] Hereafter, it explains in detail per configuration of this invention.

**** The bisphenol A mold epoxy resin (A) .**

It has the following type.

[0007]



This bisphenol A mold epoxy resin (A) Also in a glycidyl ether mold epoxy resin, into 1 molecules, such as a bisphenol A epichlorohydrin mold, it is the epoxy resin which has two or more epoxy groups, and Epiclon 1050 (weight-per-epoxy-equivalent 500 g/eq) by Dainippon Ink & Chemicals, Inc. can be mentioned as a representative as an example. It is inoffensive in any way using the thing of other marketing. The desirable range of weight per epoxy equivalent is 400-2000 (g/eq). The film after hardening becomes hard, it is lacking in flexibility, and by 2000 (g/eq) **, since the distance during epoxy bridge formation becomes long, electric insulation becomes low under 400 (g/eq). Moreover, the maldistribution of a curing agent arises by the hydrogen bond of the hydroxyl group in resin, and a curing agent.

[0008] Furthermore, as an object for electronic ingredients, the content of a chlorine ion is 10 ppm. 0.1% or less of thing has a desirable hydrolysis nature chlorine content below.

** Polysulfide modified epoxy resin (B) .

It has the following type.

[0009]



R_1, R_3 : ビスフェノール骨格

(R_2) : $\left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}_m \right]_n$

$m = 1 \sim 3$

$n = 1 \sim 50$

The inside of the above-mentioned formula, R_1 , and R_3 It is an organic acid containing a bisphenol frame, and is R_2 . It is a polysulfide frame. Moreover, $m (= 1-3)$ The average content of S in a polysulfide frame is expressed, and it is $n (= 1-50)$. The average content of the polysulfide frame in 1 molecule is expressed. Preferably, it is $m=1.5-2.5$ and $n=2-30$. n becomes equivalent to the usual bisphenol A mold epoxy resin with it being less than one, and if n exceeds 50, viscosity will stop being able to use it easily, becoming high.

[0010] This polysulfide modified epoxy resin (B) Since a ether group and a thioether radical exist in a molecule, it is rich in the rotationality of intramolecular, or the elasticity of a chain, and for this reason, it lengthens as flexibility or copper foil, and removes, and effectiveness is demonstrated to strength. FLEP-50 (weight-per-epoxy-equivalent 330 g/eq) by Toray Industries thiokol incorporated company and FLEP-60 (weight-per-epoxy-equivalent 280 g/eq) can be mentioned as an example. the desirable range of weight per epoxy equivalent, and 280-500 (g/eq) it is .

[0011] ** Carboxy denaturation (meta) Acrylonitrile-butadiene rubber (C) .

Here, it is carboxy denaturation. (meta) Acrylonitrile-butadiene rubber means carboxy denaturation acrylonitrile-butadiene rubber or carboxy denaturation meta-acrylonitrile-butadiene rubber. Carboxy denaturation (meta) Acrylonitrile-butadiene rubber (C) If it carries out, it is what an acrylic acid or

methacrylic acid copolymerization-ized with acrylonitrile and a butadiene, and what has a carboxyl group in a molecule side chain is pointed out.

[0012] Thus, acrylonitrile-butadiene rubber which does not have a functional group since it denaturalized (NBR) Cross-linking with an epoxy resin improves. concrete -- the Nippon Zeon Co., Ltd. make -- NIPPORU 1072J and the Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. make -- PNR-1H etc. are mentioned. In addition, although a nitrile group content does not carry out especially limitation, 25 - 40% of the weight of its thing is desirable.

[0013] ** The adhesives constituent of this invention is the above-mentioned bisphenol A mold epoxy resin. (A) The above-mentioned polysulfide modified epoxy resin (B) The above-mentioned carboxy denaturation (meta) Acrylonitrile-butadiene rubber (C) It comes to blend. As loadings, it is the bisphenol A mold epoxy resin. (A) Polysulfide modified epoxy resin (B) The sum total of loadings, i.e., the loadings of A and B, (A+B) The loadings of B are 15 - 60 weight section among the 100 weight sections. Since polysulfide frame content becomes low and the hardening gestalt of A becomes most under in 15 weight sections, it becomes dense constructing a bridge the loadings of B, and flexibility and copper foil ***** strength become low. Since separation of A and a varnish arises when 60 weight sections are exceeded, membranes cannot be formed. The desirable loadings of B are 20 - 60 weight section.

[0014] Moreover, as shown in drawing 1, while making an axis of abscissa into the loadings x weight section of B in this invention, it is carboxy denaturation about an axis of ordinate. (meta) Acrylonitrile-butadiene rubber (C) When it carries out to loadings, i.e., the loadings y weight section of C, x and y satisfy the following relation (shadow area of drawing 1). .

$15 \leq x \leq 60$ -- $y < 30$ $y \geq x - 45$ -- it is to have defined the relation between x and y in this way from the evaluation result in the example which carries out a postscript. In addition, the loadings of C are the sum total of the loadings of A and B. (A+B) It is desirable that it is 10 - 25 weight section to the 100 weight sections. The loadings of C are lacking in the membrane formation nature as a film in under 10 weight sections, and on the other hand, since the cross-linking of the whole constituent is low, electric insulation becomes low in the region exceeding 25 weight sections.

[0015] ** Epoxy resin curing agent.

As an epoxy resin curing agent, the guanidine compound represented by the cyanogen amide, an imidazole compound, or aromatic series diamine is used. For example, the thing of 1 acidity or alkalinity, such as 2-phenylimidazole, 2-phenyl-4-methyl-5-hydroxymethylimidazole, the 2-phenyl -4, 5-dihydroxy methyl imidazole, and a 2-phenyl-4-benzyl-5-hydroxymethyl imidazole, is desirable. The Lewis acid salt represented with a 3 fluoride boron ethylamine complex in addition to this, the organic-acid hydrazides like adipic-acid hydrazide, diaminomaleonitrile and its derivative, a melamine and its derivative, the amine imide of pyrolysis nature, the thing that made the curing agent stick to porous bodies, such as a molecular sieve, further, the thing which wrapped the curing agent in the microcapsule may be used. These epoxy resin curing agents are epoxy resins. Although it can add in the range of per [0.5] 100 weight sections - 60 weight sections, about the amount used, it is suitably chosen by the class and amount of the class of epoxy resin curing agent, or each resin.

[0016] ** others -- a compounding agent.

Compounding agents, such as a bulking agent, can be blended with the adhesives constituent of this invention if needed. As a bulking agent, the thing of baking clay, a calcium carbonate, a silica, a mica, and inorganic nature like a calcium hydroxide is desirable. In addition, inorganic flame retarders, such as antimony oxide, molybdenum oxide, an aluminum hydroxide, and a magnesium hydroxide, may be blended.

[0017]

[Example]

examples 1-11, the example 1 of a comparison - 8 bisphenol A mold epoxy resin (Epilcon 1050, Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) 85 weight sections and polysulfide modified epoxy resin (FLEP-50 or FLEP-60, the Toray Industries thiokol incorporated company make) The epoxy resin 100 weight section of 15 weight sections, the carboxy group content NBR10 weight section, curing agent

(2PZ, Shikoku Chemicals Corp. make) Made it dissolve, stirring 8 weight sections in a room temperature to a methyl ethyl ketone, homogeneity was made to distribute this by the sand mill, and it considered as the varnish. This varnish was coated on the polyethylene terephthalate film with a thickness of 40 micrometers by which mold release processing was carried out, desiccation was performed for 30 minutes at 80 degrees C, and the resin film with a thickness of about 50 micrometers was obtained. (example 1).

[0018] Moreover, the contents of combination similarly shown in Table 1 (weight section) The resin film was obtained. (examples 2-11, examples 1-8 of a comparison). In addition, it sets by the contents of combination shown in Table 1, and is a polysulfide modified epoxy resin. (B) The loadings x weight section and carboxy denaturation (meta) Acrylonitrile-butadiene rubber (C) Relation with loadings y is shown in drawing 1.

[0019] These resin films are used and they are copper foil ***** strength and electric insulation. (electric corrosion-proof nature) The following approach measured and estimated flexibility. This result is shown in Table 1.

Copper-foil ***** strength: Laminate the above-mentioned resin film in FR-4 substrate with a thickness [with one side oxidation-treatment copper foil] of 1.6mm. (conditions; roll temperature 120 degrees C) Next 18-micrometer copper foil was laminated and it hardened with a press. (condition; press pressure; 20kg/cm² and press temperature; 170 degree C, press time; 1 hour). Evaluation It carried out based on JIS-C6481. That is, copper foil was started by width of face of 10mm, it lengthened and removed in the direction of 90 degree, and the strength was measured. The one where a numeric value is larger is good.

[0020] Electric insulation: Ctenidium circuit (Rhine/tooth space = 0.2mm / 0.2mm) The vacuum lamination of the resin film is carried out at the designed laminate. (conditions; a part for lamination temperature 2m [in 120 degrees C, the degree of vacuum of 40 torrs, and rate]/ Temperature It was made to harden in 170 degrees C and 1 hour. After that 1000 hour environmental test (85 degrees C / 85%RH, and applied-voltage 50V (DC)) The insulation resistance value between lines after impressing the electrical potential difference of 50 V after applying for 60 seconds was measured. Consequently, more than 1×10^{11} [ohm] was made good, and below 1×10^{10} [ohm] considered as the defect.

[0021] Flexibility: It was based on JIS C-5016. However, it carried out without the electrode. Conditions are radius of curvature. R= 2.0mm, clearance T= 0.35mm, angle of rotation 135 degrees, load It is 500gf. 10,000 times or more are success level.

[0022]

表 1 (その1)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
ポリウレタン変性 イソシアネート (B) ^{*1}	15	20	35	50	—	—	60	30	50	60	—
ポリウレタン変性 イソシアネート (B) ^{*2}	—	—	—	—	50	50	—	—	—	—	50
ビスフェノール A 型 イソシアネート (A) ^{*3}	85	80	65	50	50	50	40	70	50	40	50
C-NBR (C) ^{*4}	10	10	10	10	10	20	14	25	25	25	20
硬化剤 (1) ^{*5}	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	—
硬化剤 (2) ^{*6}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10
銅箔引き剥し強さ [kgf/cm]	1.2	1.4	1.5	1.6	1.4	2.0	1.5	1.5	1.6	1.8	1.1
電気絶縁性 ^{*7}	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
可撓性 (MIT) ^{*8} (万回)	1.1	1.5	1.8	2	1.7	3	2.7	2.6	6.7	5.5	1.1

[0023]

表 1 (その2)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
ポリサルファイド変性 エポキシ樹脂(1) (B)	—	10	70	—	—	10	10	60
ポリサルファイド変性 エポキシ樹脂(2) (B)	—	—	—	50	50	—	—	—
ビスフェノール A 型 エポキシ樹脂 (A)	100	90	30	50	50	90	90	40
C-NBR (C)	10	10	10	5	30	14	25	10
硬化剤 (1)	8	8	8	8	8	8	8	8
銅箔引き剥し強さ [kgf/cm]	1.6	1.1	1.8	0.6	1.8	1.6	1.6	1.3
電気絶縁性	良好	良好	↓ 500	良好	↓ 250	↓ 250	↓ 100	↓ 250
可撓性 (MIT) (万回)	0.9	0.8	0.9	0.5	4	0.5	2.4	1.0

* 1; weight-per-epoxy-equivalent 330 g/eq, Flep 50, the Toray Industries thiokol incorporated company make.

* 2; weight-per-epoxy-equivalent 280 g/eq, Flep 60, the Toray Industries thiokol incorporated company make.

* 3; the bisphenol A type, weight-per-epoxy-equivalent about 500 g/eq, Epiclon 1050, Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make.

[0024] * 4; Carboxy NBR, COOH; four-mol %.

* 5; imidazole compound (2-phenylimidazole: 2PZ) Shikoku Chemicals Corp. make.

* 6; aromatic series diamine (4,4'-diamino diphenylmethane; DDM), Sumicure M, Sumitomo Chemical Co., Ltd. make.

[0025] * 7; Rhine / tooth space = 0.2mm / 0.2mm, 85 degrees C / 85%RH, and 50V Good with (DC)

impression, the insulation resistance value between lines of 1000 hours after, unit: [omega], and maintenance of 1×10^{11} [omega]. ** mark shows circuit short-circuit. A subscript is time amount. * 8; radius-of-curvature; -- R= 2mm, gap; T=0.35mm, and rotational speed 135 degrees and load 500gf and unit $\times 10^4$ [Cycle].

Copper foil lengthens the adhesives constituent of this invention, and it removes from Table 1, and is electric insulation in strength. (electric corrosion-proof nature) Flexibility (folding endurance) It turns out that it sets and excels. (examples 1-10) . on the other hand, the amount of a polysulfide modified epoxy resin [as opposed to the amount of the bisphenol A mold epoxy resin at the example 1 of a comparison, 2 6, and 7] -- 15 weight sections / 85 weight sections, and a convention -- since it is out of range, it becomes the bisphenol A mold epoxy resin subject's structure, the bridge formation gestalt of a hardened material becomes dense, and electric insulation is inferior in the flexibility of a good thing. Separation of a varnish takes place in the phase of mixing epoxy resin A and B, and the example 3 of a comparison and 8 do not have membrane formation nature, and were not made to a film. Although crosslinking density is high since the property factor near the hardened material physical properties of an epoxy resin is large although the example 4 of a comparison is an example with few loadings of rubber, and electric insulation is high, copper foil lengthens, it removes and strength and flexibility become low. Although the example 5 of a comparison is a case with many loadings of rubber, in order that the physical properties of rubber may come out to a front face rather than the physical properties of an epoxy resin, it is low, therefore copper foil lengthens it, and crosslinking density removes it, and it comes out of strength more highly. However, an electrical property is inferior to examples 1-11. [0026] Moreover, they are examples 1-11 (equivalent to fruits 1-11) so that drawing 1 may show. Although it exists in a shadow area, they are the examples 1-8 (equivalent to ratios 1-8) of a comparison. It exists in the outside. A shadow area is the range of $15 \leq x \leq 60$ (weight section), $5 < y < 30$ (weight section), and $y \geq x - 45$ (weight section). So, x and y are made into this range in this invention. In addition, it sets to drawing 1 and O and ** are three properties. (copper foil lengthens, it removes and they are electric insulation and flexibility in strength) It is what carried out comprehensive evaluation and was symbolized, and O expresses good and ** expresses a defect.

[0027]

[Effect of the Invention] As explained above, the adhesives constituent of this invention The bisphenol A mold epoxy resin (A) Polysulfide modified epoxy resin (B) Carboxy denaturation (meta) Acrylonitrile-butadiene rubber (C) Since it comes to blend Electric insulation which is excellent in electric insulation, an adhesive property, and flexibility, and could not be taken out with the conventional adhesives for flexible printed wiring boards (migration-proof nature) If it attaches From the physical properties being maintainable over a long period of time, it is especially the optimal as adhesives for flexible printed wiring boards.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The bisphenol A mold epoxy resin (A) Polysulfide modified epoxy resin (B) Carboxy denaturation (meta) Acrylonitrile-butadiene rubber (C) It comes to blend and is the sum total of the loadings of A and B. Adhesives constituent characterized by x and y satisfying the following relation when it considers as the loadings y weight section of C, while considering as the loadings x weight section of B among the 100 weight sections.

$15 \leq x \leq 60$ $5 \leq y \leq 30$ $y \geq x - 45$

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-145630

(43)公開日 平成6年(1994)5月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 163/00	J F P	8830-4 J		
	J F M	8830-4 J		
C 0 8 G 59/18	N K A	8416-4 J		
H 0 5 K 3/38	E	7011-4 E		
// (C 0 9 J 163/00				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-297439

(22)出願日 平成4年(1992)11月6日

(71)出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 吉浦 一徳

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72)発明者 山崎 肇

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72)発明者 若松 博之

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74)代理人 弁理士 小川 信一 (外2名)

(54)【発明の名称】 接着剤組成物

(57)【要約】

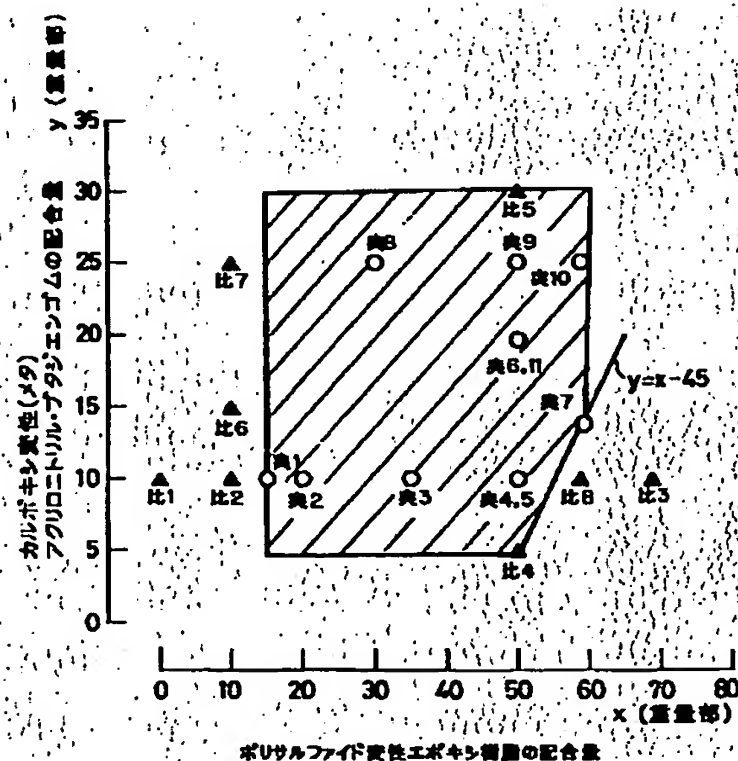
【目的】 電気絶縁性、接着性、および可撓性に優れた接着剤組成物を提供すること。

【構成】 本発明の接着剤組成物は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (A) とポリサルファイド変性エポキシ樹脂 (B) とカルボキシ変性 (メタ) アクリロニトリル・ブタジエンゴム (C) とを配合してなり、AとBとの配合量の合計 100重量部のうちBの配合量x重量部とすると共にCの配合量y重量部としたとき、xとyとが下記の関係式を満足する。

$15 \leq x \leq 60$

$5 < y < 30$

$y \geq x - 45$



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (A) とポリサルファイド変性エポキシ樹脂 (B) とカルボキシ変性 (メタ) アクリロニトリル・ブタジエンゴム (C) とを配合してなり、AとBとの配合量の合計 100重量部のうちBの配合量x重量部とすると共にCの配合量y重量部としたとき、xとyとが下記の関係を満足することを特徴とする接着剤組成物。

$$15 \leq x \leq 60$$

$$5 < y < 30$$

$$y \geq x - 45$$

【発明の詳細な説明】

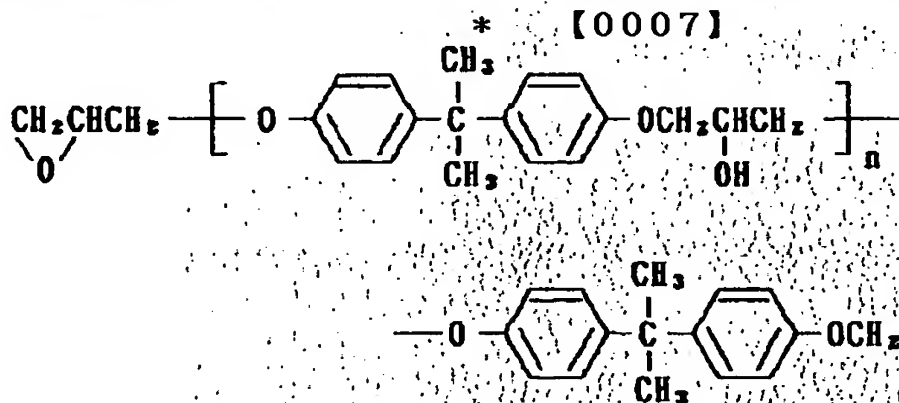
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電気絶縁性 (耐マイグレーション性)、接着性 (銅箔引き剥し強さ) が良好であって、可撓性 (耐折性) に優れた接着剤組成物に関する。この接着剤組成物は、特にフレキシブルプリント配線板用として好適である。

【0002】

【従来の技術】従来、フレキシブルプリント配線板 (FPC) 用の接着剤組成物は、ゴムなどのエラストマー成分とエポキシ樹脂などの樹脂成分とから構成されている。しかし、この接着剤組成物では、可撓性を付与するためにエラストマー成分の含有割合が高いので系の架橋が粗となり、結果として電気絶縁性の低下 (高温多湿下にて銅箔電極間にマイグレーションが発生し易い) や接着性の低下が生じる等の問題があった。

【0003】



このビスフェノールA型エポキシ樹脂 (A) は、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂のなかでもビスフェノールAエピクロロヒドリン型などの1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂で、例として、大日本インキ化学工業株式会社製エピクロン1050 (エポキシ当量500g/eq) を代表として挙げることができる。他の市販のものを用いて何等差し障りはない。エポキシ当量の好ましい範囲は400~2000(g/eq)である。400(g/eq)未満では硬化後のフィルムが固くなり可撓性に乏しく、2000(g/e※

*【発明が解決しようとする課題】本発明は、電気絶縁性、接着性、および可撓性に優れた接着剤組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の接着剤組成物は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (A) とポリサルファイド変性エポキシ樹脂 (B) とカルボキシ変性 (メタ) アクリロニトリル・ブタジエンゴム (C) とを配合してなり、AとBとの配合量の合計 100重量部のうちBの配合量x重量部とすると共にCの配合量y重量部としたとき、xとyとが下記の関係を満足することを特徴とする。

【0005】

$$15 \leq x \leq 60$$

$$5 < y < 30$$

$$y \geq x - 45$$

このように本発明では、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (A) とポリサルファイド変性エポキシ樹脂 (B) との両方のエポキシ樹脂を用いたために、エラストマー成分であるカルボキシ変性 (メタ) アクリロニトリル・ブタジエンゴム (C) の配合割合を低くすることができるので電気絶縁性および接着性を損うことなく、さらに、可撓性を高めることが可能となる。

【0006】以下、本発明の構成につき詳しく説明する。

① ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (A)。

下記式を有するものである。

【0007】

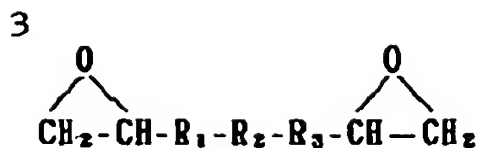
※q) 超ではエポキシの架橋間の距離が長くなるために電気絶縁性が低くなる。また、樹脂中の水酸基と硬化剤との水素結合により、硬化剤の分散不良が生じる。

【0008】さらに、電子材料用としては塩素イオンの含有量が10ppm以下で加水分解性塩素含有量が0.1%以下のものが好ましい。

② ポリサルファイド変性エポキシ樹脂 (B)。

下記式を有するものである。

【0009】



R_1, R_3 : ビスフェノール骨格

$\text{R}_2 : \text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}_m\text{)}_n$

$m = 1 \sim 3$

$n = 1 \sim 50$

上記式中、 R_1 、 R_3 はビスフェノール骨格を含む有機酸であり、 R_2 はポリサルファイド骨格である。また、 m ($=1 \sim 3$) はポリサルファイド骨格中のSの平均含有量を表し、 n ($=1 \sim 50$) は1分子中におけるポリサルファイド骨格の平均含有率を表す。好ましくは、 $m = 1.5 \sim 2.5$ 、 $n = 2 \sim 30$ である。 n が1未満であると通常のビスフェノールA型エポキシ樹脂と同等となり、 n が50を超えると粘度が高くなって使用しにくくなる。

【0010】このポリサルファイド変性エポキシ樹脂(B)は、分子中にエーテル基やチオエーテル基が存在するために、分子内の回転性や分子鎖の伸縮性に富んでおり、このため可撓性や銅箔との引き剥し強さに効果を発揮する。例として東レチオコール株式会社製のFLEP-50 (エポキシ当量330g/eq)、FLEP-60 (エポキシ当量280g/eq)を挙げることができる。エポキシ当量の好ましい範囲は、280～500(g/eq)である。

【0011】㊦ カルボキシ変性(メタ)アクリロニトリル・ブタジエンゴム(C)。

ここで、カルボキシ変性(メタ)アクリロニトリル・ブタジエンゴムとは、カルボキシ変性アクリロニトリル・ブタジエンゴム又はカルボキシ変性メタアクリロニトリル・ブタジエンゴムをいう。カルボキシ変性(メタ)アクリロニトリル・ブタジエンゴム(C)としては、アクリル酸もしくはメタアクリル酸がアクリロニトリルおよびブタジエンとともに3元共重合化したもので、カルボキシル基が分子側鎖にあるものを指している。

【0012】このように変性したために、官能基のないアクリロニトリル・ブタジエンゴム(NBR)よりもエポキシ樹脂との架橋性が向上する。具体的には日本ゼオン株式会社製ニッポール1072J、日本合成ゴム株式会社製PNR-1Hなどが挙げられる。なお、ニトリル基含有量は特に限定はしないが25～40重量%のものが好ましい。

【0013】㊧ 本発明の接着剤組成物は、上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂(A)と上記ポリサルファイド変性エポキシ樹脂(B)と上記カルボキシ変性(メタ)アクリロニトリル・ブタジエンゴム(C)とを配合してなる。配合量としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(A)とポリサルファイド変性エポキシ樹脂

* (B) との配合量、すなわちAとBとの配合量の合計(A+B)100重量部のうちBの配合量が15～60重量部である。Bの配合量が15重量部未満ではポリサルファイド骨格含有率が低くなり、Aの硬化形態が大部分となるため架橋が密となり、可撓性、銅箔引き剥し強さが低くなる。60重量部を超えた場合においては、Aとワニスの分離が生じるため成膜できない。Bの好ましい配合量は、20～60重量部である。

20 【0014】また、本発明では、図1に示すように横軸をBの配合量x重量部とすると共に縦軸をカルボキシ変性(メタ)アクリロニトリル・ブタジエンゴム(C)の配合量、すなわちCの配合量y重量部としたとき、xとyとが下記の関係を満足する(図1の斜線部分)。

$$15 \leq x \leq 60$$

$$5 < y < 30$$

$$y \geq x - 45$$

このようにxとyとの関係を定めたのは、後記する実施例における評価結果からである。なお、Cの配合量は、AとBとの配合量の合計(A+B)100重量部に対し、10～25重量部であるのが好ましい。Cの配合量が10重量部未満ではフィルムとしての成膜性に乏しく、一方、25重量部を超える域では組成物全体の架橋性が低いために電気絶縁性が低くなる。

【0015】㊨ エポキシ樹脂硬化剤。

エポキシ樹脂硬化剤としては、ジシアンアミドに代表されるグアニジン化合物、イミダゾール化合物、もしくは芳香族ジアミンを使用する。例えば、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等の一液性のものが好ましい。そのほかにも三フッ化ほう素エチルアミン錯体で代表されるルイス酸塩、アジピン酸ヒドラジドのような有機酸ヒドラジド類、ジアミノマレオニトリル及びその誘導体、メラミン及びその誘導体、熱分解性のアミンイミド、さらには硬化剤をモレキュラーシーブなどの多孔質体に吸着させたもの、マイクロカプセルで硬化剤を包んだものなどを用いてもかまわない。これらのエポキシ樹脂硬化剤は、エポキシ樹脂 100重量部当たり0.

5~60重量部の範囲で添加することができるが、その使用量についてはエポキシ樹脂硬化剤の種類や各樹脂の種類や量によって適宜選択される。

【0016】^⑤ 他の配合剤。

本発明の接着剤組成物には、必要に応じて、充填剤等の配合剤を配合することができる。充填剤としては、焼成クレイ、炭酸カルシウム、シリカ、マイカ、水酸化カルシウムのような無機性のものが好ましい。そのほか、酸化アンチモン、酸化モリブデン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機難燃剤を配合しても構わない。

【0017】

【実施例】

実施例1~11、比較例1~8

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エピクロン1050、大日本インキ化学工業株式会社製）85重量部およびポリサルファイド変性エポキシ樹脂（FLEP-50、もしくはFLEP-60、東レチオコール株式会社製）15重量部のエポキシ樹脂100重量部、カルボキシ基含有NBR10重量部、硬化剤（2PZ、四国化成工業株式会社製）8重量部をメチルエチルケトンに室温中で攪拌しながら溶解させ、これをサンドミルにより均一に分散させ、ワニスとした。このワニスを離型処理された厚さ40 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上にコーティングし、80℃で30分間乾燥を行い、厚み約50 μ mの樹脂フィルムを得た（実施例1）。

【0018】また、同様にして、表1に示される配合内容（重量部）にて樹脂フィルムを得た（実施例2~11、比較例1~8）。なお、表1に示される配合内容におい

て、ポリサルファイド変性エポキシ樹脂（B）の配合量x重量部と、カルボキシ変性（メタ）アクリロニトリル・ブタジエンゴム（C）の配合量yとの関係を図1に示す。

【0019】これらの樹脂フィルムを用いて、銅箔引き剥し強さ、電気絶縁性（耐電食性）、可撓性を下記の方法で測定して評価した。この結果を表1に示す。

銅箔引き剥し強さ：片面酸化処理銅箔付き厚さ1.6mmのFR-4基板に上記樹脂フィルムをラミネートし（条件：ロール温度 120℃）、つぎに18 μ m銅箔をラミネートしてプレスにて硬化を行った（条件：プレス圧力；20 kg/cm²、プレス温度；170℃、プレス時間；1時間）

。評価は JIS-C6481に準拠して実施した。つまり、幅10mmで銅箔を切り出し、90°方向に引き剥してその強さを測定した。数値が大きい方が良い。

【0020】電気絶縁性：歯歯回路（ライン/スペース=0.2mm/0.2mm）をデザインした積層板に樹脂フィルムを真空ラミネートし（条件：ラミネート温度 120℃、真空度40トル、速度2m/分）、温度 170℃、1時間で硬化させた。その後1000時間の環境試験（85℃/85% RH、印加電圧50V（DC））にかけたのち、50Vの電圧を60秒間印加した後の線間絶縁抵抗値を測定した。その結果、 1×10^{11} [Ω]以上を良好とし、 1×10^{10} [Ω]以下は不良とした。

【0021】可撓性：JIS C-5016に準拠した。ただし、電極なしで行った。条件は、曲率半径 R=2.0mm、隙間 T=0.35mm、回転角度 135°、荷重 500gfである。1万回以上が合格レベルである。

【0022】

表 1 (その1)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
ポリブタジエン変性 エポキシ樹脂(1) (B) ^{*1}	15	20	35	50	-	-	60	30	50	60	-
ポリブタジエン変性 エポキシ樹脂(2) (B) ^{*2}	-	-	-	-	50	50	-	-	-	-	50
ビスフェノール A 型 エポキシ樹脂 (A) ^{*3}	85	80	65	50	50	50	40	70	50	40	50
C-NBR (C) ^{*4}	10	10	10	10	10	20	14	25	25	25	20
硬化剤 (1) ^{*5}	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	-
硬化剤 (2) ^{*6}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
銅箔引き剥し強さ [kgf/cm]	1.2	1.4	1.5	1.6	1.4	2.0	1.5	1.5	1.6	1.8	1.1
電気絶縁性 ^{*7}	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
可撓性 (MIT) (万回) ^{*8}	1.1	1.5	1.8	2	1.7	3	2.7	2.6	6.7	5.5	1.1

表 1 (その2)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
ポリサルファイド変性 エポキシ樹脂 (1) (B) ^{*1}	-	10	70	-	-	10	10	60
ポリサルファイド変性 エポキシ樹脂 (2) (B) ^{*2}	-	-	-	50	50	-	-	-
ビスフェノール A 型 エポキシ樹脂 (A) ^{*3}	100	90	30	50	50	90	90	40
C-NBR (C) ^{*4}	10	10	10	5	30	14	25	10
硬化剤 (1) ^{*5}	8	8	8	8	8	8	8	8
銅箔引き剥し強さ [kgf/cm] ^{*6}	1.6	1.1	1.8	0.6	1.8	1.6	1.6	1.3
電気絶縁性 ^{*7}	良好	良好	↓500	良好	↓250	↓250	↓100	↓250
可撓性 (MIT) (万回) ^{*8}	0.9	0.8	0.9	0.5	4	0.5	2.4	1.0

註) *1; エポキシ当量330g/eq、フレップ50、東レチオコール株式会社製。

*2; エポキシ当量280g/eq、フレップ60、東レチオコール株式会社製。

*3; ビスフェノール A 型、エポキシ当量約500g/eq、エピクロン1050、大日本インキ化学工業株式会社製。

【0024】*4; カルボキシNBR、COOH; 4モル%。

*5; イミダゾール化合物 (2-フェニルイミダゾール: 2PZ)、四国化成工業株式会社製。

*6; 芳香族ジアミン (4,4'-ジアミノジフェニルメタン; DDM)、Sumicure M、住友化学工業株式会社製。

【0025】*7; ライン/スペース=0.2mm/0.2mm

*8; 85℃/85%RH、50V (DC)印加、1000時間後の線間絶縁抵抗値、単位: [Ω]、 1×10^{11} [Ω] の維持をもって良好。↓印は回路ショートを示す。添字は時間。

*8; 曲率半径; R=2mm、間隙; T=0.35mm、回転速度 135°、荷重 500gf、単位 $\times 10^4$ [サイクル]。

表1から、本発明の接着剤組成物は銅箔の引き剥し強さ、電気絶縁性 (耐電食性)、可撓性 (耐折性) において優れていることがわかる (実施例1~10)。これに対して、比較例1, 2, 6, 7ではビスフェノール A 型エポキシ樹脂の量に対するポリサルファイド変性エポキシ樹脂の量が15重量部/85重量部と規定範囲外なため、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂主体の構造となり、硬化物の架橋形態が密になり、電気絶縁性は良好なものの可撓性が劣る。比較例3, 8は、エポキシ樹脂 A, B を混

ぜる段階でワニスの分離が起こり、成膜性がなくフィルムにできなかった。比較例4はゴムの配合量が少ない例であるが、エポキシ樹脂の硬化物物性に近い特性要因が大きいので、架橋密度が高く、電気絶縁性は高いが、銅箔の引き剥し強さや可撓性が低くなる。比較例5は、ゴムの配合量が多い場合であるが、エポキシ樹脂の物性よりもゴムの物性が表面にでるため架橋密度が低く、従って銅箔の引き剥し強さは高めに出来る。しかし電気特性は実施例1~11に劣る。

【0026】また、図1からわかるように、実施例1~11 (実1~11に相当) は斜線部分に存在するが比較例1~8 (比1~8に相当) はその外側に存在する。斜線部分は、 $15 \leq x \leq 60$ (重量部)、 $5 < y < 30$ (重量部)、 $y \geq x - 45$ (重量部) の範囲である。そこで、本発明では、 x と y とをこの範囲としている。なお、図1において、○、▲は3つの特性 (銅箔の引き剥し強さ、電気絶縁性、可撓性) を総合評価して記号化したもので、○は

良を、▲は不良を表わす。

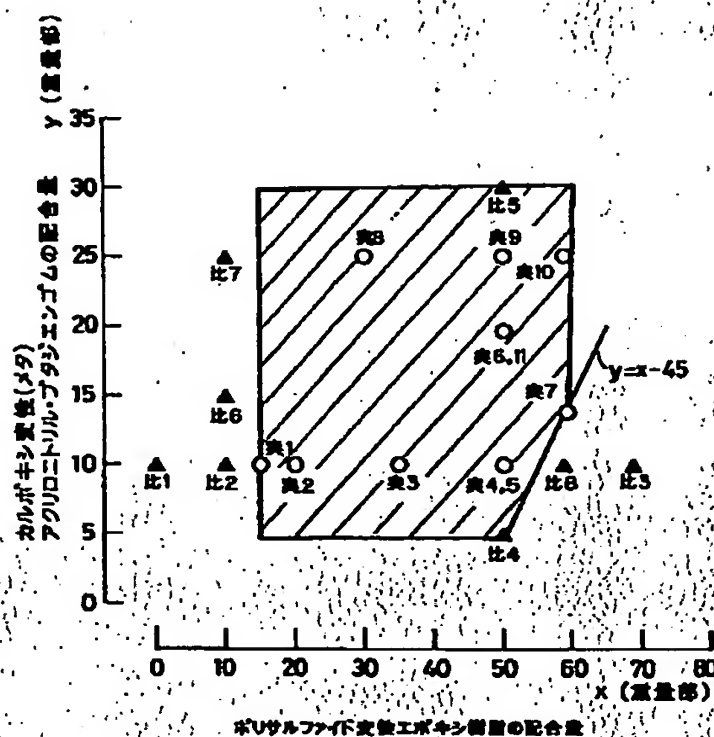
【0027】

【発明の効果】以上説明したように本発明の接着剤組成物は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (A) とポリサルファイド変性エポキシ樹脂 (B) とカルボキシ変性 (メタ) アクリロニトリル・ブタジエンゴム (C) とを配合してなるために、電気絶縁性、接着性、可撓性に優れており、従来のフレキシブルプリント配線板用接着剤では出しえなかった電気絶縁性 (耐マイグレーション性) については、長期にわたってその物性を維持できることから、特にフレキシブルプリント配線板用接着剤として最適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】ポリサルファイド変性エポキシ樹脂の配合量とカルボキシ変性 (メタ) アクリロニトリル・ブタジエンゴムの配合量との関係図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

C 0 9 J 109:02

113:00)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

8218-4 J

8218-4 J

AN 1992:573461 CAPLUS
DN 117:173461
TI Fireproof and vibration-damping bilayer coatings
IN Zhan, Fengchang; Huang, Weibo; Yu, Jie
PA Ministry of Chemical Industry, Ocean Paint Institute, Peop. Rep. China
SO Faming Zhuanli Shengqing Gongkai Shuomingshu, 11 pp.
CODEN: CNXXEV
DT Patent
LA Chinese
FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	CN 1057849	A	19920115	CN 1991-105484	19910814
	CN 1021490	B	19930630		
PRAI	CN 1991-105484		19910814		

AB The title room-temp.-curable coatings comprise (A) solventless basecoats contg. polyether-polyurethane prepolymers (2.2-5.0% NCO) and C3-15 diols and/or diamines and (B) solventless **topcoats** contg. **polysulfide** rubber-modified low mol. wt. **epoxy resins**. Thus, a substrate was coated with a compn. contg. TDI-polyether-1,3-propylene glycol copolymer and covered with a compn. contg. E 44 (low mol. wt. **epoxy resin**), neopentyl glycol glycerol ether, **polysulfide** rubber, Sb2O3, glass fibers and a polyamide to give a surface layer showing tan.delta. >0.1 at -20.degree. to +6.degree..